

Über die spezifische Wärme C_p
antiferromagnetischer Mischkristalle
 $MnO - CoO$

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

in München

vorgelegt

von

Josef Hölzl

aus

Bayerbach/Rott

Oktober 1957

Berichterstatter: Prof. Dr. Walther Gerlach

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Dezember 1957

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität München

Über die spezifische Wärme C_p antiferromagnetischer Mischkristalle MnO—CoO

Von

JOSEF HÖLZL

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 24. Januar 1958)



In dieser Arbeit wird

1. die Néel-van Vlecksche Molekularfeldtheorie eines antiferromagnetischen Einkristalls auf einen Mischkristall übertragen, um so die Abhängigkeit der Néel-Temperatur¹ vom Mischungsverhältnis zweier antiferromagnetischer Komponenten zu erhalten;
2. dieses theoretische Ergebnis durch Messungen der spezifischen Wärme C_p am System MnO—CoO geprüft;
3. aus den theoretischen und experimentellen Ergebnissen die in das Néel-van Vlecksche Modell eingehende Wechselwirkungsenergie ausgerechnet.

I. Beschreibung der Meßanordnung

Zur Messung der Absolutwerte von C_p im Temperaturintervall 100 bis 300° K wurde das von J. VOLGER² beschriebene Nernst-Kalorimeter modifiziert: Der Probe von der Masse m wird elektrische Energie $U J \Delta t$ zugeführt, die dadurch entstandene Temperaturerhöhung ΔT der Probe mittels eines Thermoelements gemessen. Bedeutet M das Molekulargewicht der Substanz, so ergibt sich ihre Molwärme zu:

$$C_p = \frac{U \cdot J \cdot \Delta t}{\frac{m}{M} \Delta T}. \quad (1)$$

Bei den Mischkristallen wird als Molekulargewicht das arithmetische Mittel der Molekulargewichte der beiden Mischkristallkomponenten eingesetzt.

Die Fig. 1 zeigt die verwendete Apparatur.

In einem Dewar-Gefäß befindet sich die Meßkammer mit Probe P . Die Meßkammer endet an ihrem Oberteil in einem Metallschliff zum Anschluß an eine Hg-Diffusionspumpe. Der Flansch, an dem Oberteil und Topf der Meßkammer zusammengeschraubt werden können, wird durch einen Bleiring abgedichtet. In der Apparatur kann ein Vakuum

¹ NÉEL, L.: Ann. Phys., Paris **3**, 137 (1948).

² VOLGER, J.: Philips Res. Rep. **7**, 21 (1952).

von $<10^{-4}$ mm Hg aufrechterhalten werden. Im Innern der Meßkammer befindet sich ein Ofen O , der durch dünne Isolationsstäbe J (Durchmesser 3 mm) am Oberteil der Kammer montiert ist. Die Probe, die zu einem kreiszylindrischen Preßling ausgebildet ist ($R=13,5$ mm; h = etwa 35 mm), enthält im Inneren eine Heizspirale (Fig. 3) und hängt an dünnen Nylonfäden F in der Mitte des Ofens O . An den Enden der Heizspirale sind die Drähte für Stromzuführung und Potentialabgriff (Kupfer $\varnothing=0,1$ mm) angelötet. Diese werden zusammen mit dem Thermoelement der Probe (0,1 mm Kupfer/0,1 mm Konstantan) und den Zuleitungsdrähten für die Ofenheizung (Kupfer $\varnothing=0,2$ mm) gut voneinander isoliert aus dem Vakuum geführt. Die Zuleitungswiderstände können vernachlässigt werden, die Thermospannung wird gegen 0°C mit einem Kompensationsapparat nach DIESELHORST (Fabrikat Otto Wolff, Berlin) gemessen. Die Zeitmessung erfolgt mit einer synchron zum Heizstrom geschalteten Stoppuhr.

Um im angegebenen Temperaturbereich C_p -Messungen ausführen zu können, wird zunächst die gesamte Meßkammer auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt. Dann wird der Ofen O auf eine solche Temperatur gebracht, bei der die Probe im stationären Gleichgewicht mit ihrer Umgebung diejenige Temperatur T hat, bei der die C_p -Messung ausgeführt werden soll. Jetzt kann die Energie $Q = UJ\Delta t$ [Ws] in die Probe gebracht und die Temperaturerhöhung ΔT [°] gemessen werden.

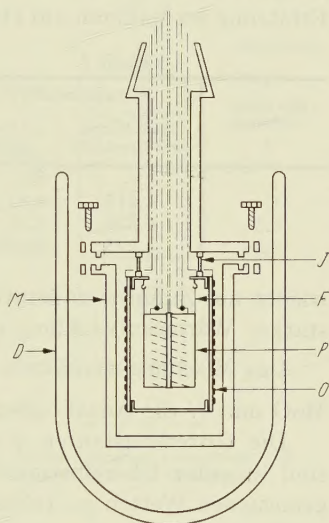


Fig. 1. Versuchsanordnung

II. Die Proben*

1. Das Pulvermaterial

Für die MnO Proben I und II wird als Pulvermaterial „ MnO rein“ (Riedel-de Haen, Seelze-Hannover) mit folgenden Analysendaten verwendet:

Gesamt Mn:	mehr als 73 %
Höhere Oxyde:	weniger als 5 %
Eisen:	etwa 0,02 %
Sulfate:	etwa 0,015 %.

* Herrn Priv.-Doz. Dr. M. SCHMIDT vom Institut für anorganische Chemie der Universität München danke ich für Ratschläge und Hinweise bei der Herstellung des Pulvermaterials.

Das Pulvermaterial für die Mischkristallproben III und IV wird in Anlehnung an ein von BACON, STREET und TREDGOLD³ angegebenes Verfahren folgendermaßen hergestellt:

Ausgangsmaterial sind Lösungen von $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Abgewogene Mengen werden gemischt und mit einem Überschuß von Natriumbicarbonat bei etwa 80°C gefällt. Die Fällung wird mehrere Stunden gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus solchen innigen Mischungen der Carbonate bilden sich die Mischkristalle durch Erhitzung im Vakuum auf etwa 600°C (Heizdauer von Zimmertemperatur bis 600°C ungefähr 24 Std; Temperung bei 600°C etwa 2 Std).

Tabelle 1

Mischungsverhältnis q	Gitterkonstante d [$\text{\AA}$]	
	Nach NATTA und PASSERINI	Von uns gemessen *
1	4,415	$4,43 \pm 0,010$
0,5	4,326	$4,34 \pm 0,010$
0,25	4,275	$4,28 \pm 0,010$

Auf diese Weise können Mischkristallpulver von $\text{MnO}-\text{CoO}$ $q=0,25$ und $q=0,5$ hergestellt werden. Der Mischkristall $q=0,75$ konnte nicht untersucht werden, da er nach dem Öffnen der

wieder auf Zimmertemperatur abgekühlten Heizapparatur sofort unter starker Wärmeentwicklung zerfiel.

Das Mischungsverhältnis ist: $q = \frac{N_{\text{MnO}}}{N}$, worin N_{MnO} die Anzahl der MnO und N die Anzahl aller Moleküle (MnO und CoO) bedeutet.

Die Gitterkonstanten d der Pulverproben für $q=1$; 0,5 und 0,25 sind in guter Übereinstimmung mit den von NATTA und PASSERINI⁴ gemessenen Werten (s. Tabelle 1).

2. Fertigung der Proben aus dem Pulvermaterial

Mittels einer Preßvorrichtung (Fig. 2) wird aus dem Pulver ein kreiszylindrischer Probenkörper hergestellt. Folgende Gesichtspunkte, die zunächst erhebliche Schwierigkeiten bereiteten, müssen dabei berücksichtigt werden:

a) Für die Messung der mittleren Temperatur der Probe muß auf die Anbringung des Thermoelementes in der Probe besondere Sorgfalt verwendet werden: Dieses wird zunächst an ein 2 mm-Kupferstäbchen gelötet. Dann wird aus dem Pulvermaterial ein Probenkörper derart um das Kupferstäbchen gepreßt, daß sich die Lötstelle des Thermoelementes in der Mitte der Probe befindet.

* Herrn Dipl.-Phys. P. Joos danke ich für die Anfertigung und Auswertung der Röntgenaufnahmen.

³ BACON, G. E., R. STREET u. R. H. TREDGOLD: Proc. Roy. Soc. Lond. A **217**, 252 (1953).

⁴ NATTA, G., u. L. PASSERINI: Gazz. chim. ital. **59**, 620 (1929).

b) Um die elektrische Energie möglichst vollständig in eine gleichmäßige Erwärmung des Probenkörpers umzusetzen, muß die Heizspirale richtig in der Probe angebracht werden. Entgegen der Anordnung von J. VOLGER, der die Heizspirale um den fertigen Probenkörper wickelt, wurde diese derart in das Innere der Probe gebaut, daß die Masse des Probenkerns gleich der Masse des Probenmantels wird. Zu diesem Zweck wird zuerst ein Probenkern gepreßt ($\varnothing = 27/\sqrt{2}$ mm), auf dieser

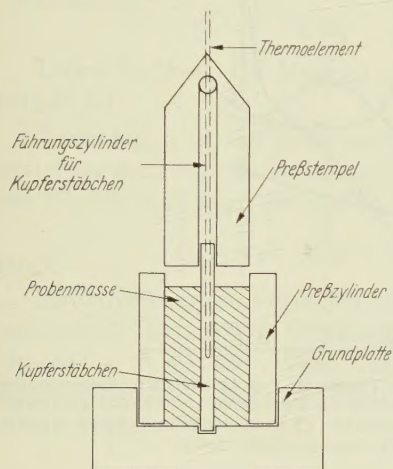


Fig. 2. Preßvorrichtung zur Herstellung der Proben

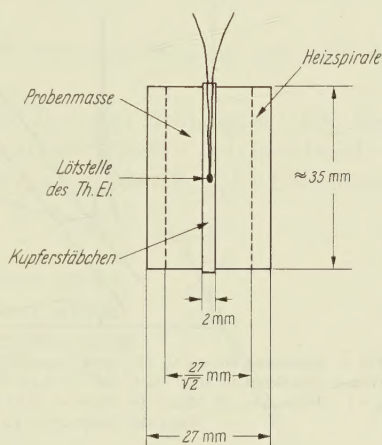


Fig. 3. Kreisförmiger Probenkörper mit Thermoelement und Heizspirale

die Heizspirale gewickelt (Chrom-Nickel-Draht $\varnothing = 0,1$ mm), endlich im zweiten Preßvorgang über Kern und Heizwicklung der Probenmantel angebracht.

c) Um einerseits die weiter unten sich als notwendig erweisende mechanische Bearbeitung des Preßkörpers, andererseits eine hinreichende gute Entgasung desselben zu gewährleisten, muß ein geeignetes Bindemittel in geringen Mengen zugesetzt werden. Als solches wurde „Uhu hart“, mit etwa 1,5 Gewichtsprozent dem Probenpulvermaterial zugefügt. Die nach diesen Gesichtspunkten hergestellte Probe zeigt Fig. 3.

III. Meßergebnisse

Im Temperaturintervall von rund 100 bis 300°K wurden mit jeder Probe 20 bis 30 Messungen bei unsystematischer Temperaturfolge gemacht. Die Temperaturerhöhungen lagen somit um 1°C , die bei kleinerer und größerer Heizenergie mit $\Delta T < 0,5^\circ$ und $> 3^\circ \text{C}$ gemessenen Werte zeigen keine Abweichung in den C_p -Werten; ebenso war Verdopplung der Probenmassen ohne Einfluß.

Die Absolutwerte der Meßtemperaturen-Eichung mit Na_2SO_4 , Eis, Hg, fl. O_2 , fl. N_2 sind auf $< \pm 1^\circ$ sicher. Der gesamte Fehler der Einzelmessung liegt bei $\pm 3,3\%$.

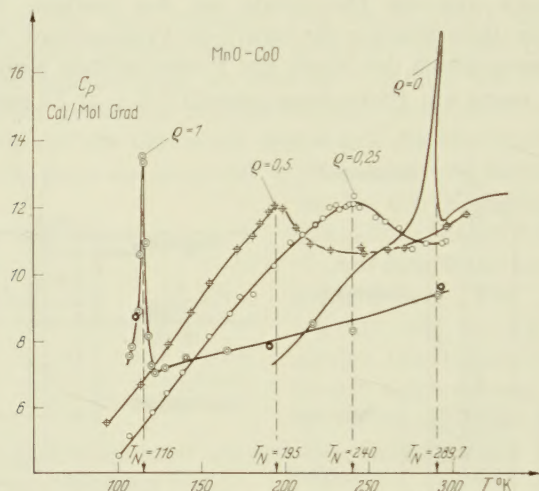


Fig. 4. Spezifische Wärme C_p als Ordinate und absolute Temperatur T als Abszisse für die antiferromagnetischen Mischkristalle $\text{MnO}-\text{CoO}$ mit $q=0,25$; $0,5$ und für die Reinkristalle $q=0$ (CoO); $q=1$ (MnO). $q=1$: Meßpunkte: $\odot$ Masse der Probe = 25,64 g, Meßpunkte: $\odot$ Masse der Probe = 52,49 g. $q=0,25$: Masse der Probe 75,46 g; $q=0,5$ Masse der Probe 53,98 g

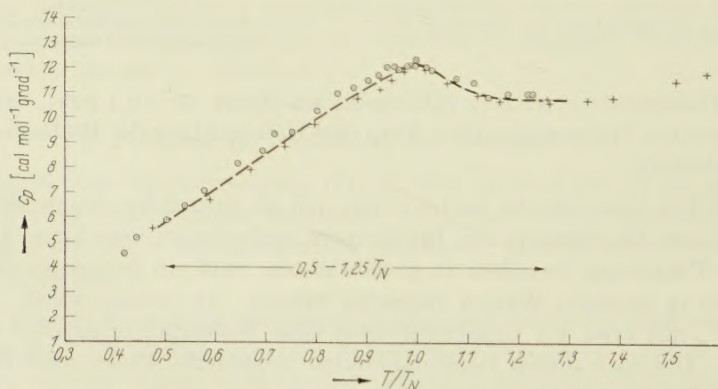


Fig. 5. Spezifische Wärme C_p als Ordinate und T/T_N als Abszisse. Dabei bedeuten $\odot$ die Meßpunkte für den Mischkristall $\text{MnO}-\text{CoO}$ mit $q=0,25$ und $\times$ die Meßpunkte für den Mischkristall mit $q=0,5$ (Néel-Temperaturen T_N : s. Tabelle 2)

In Fig. 4 sind sämtliche Meßwerte eingetragen.

In der Tabelle 2 sind die aus den Kurven der Fig. 4 ermittelten Néel-Temperaturen für die verschiedenen Mischungsverhältnisse zusammengestellt und in Fig. 5 graphisch dargestellt. Ohne in der vorliegenden Arbeit eine theoretische Deutung zu geben, wird in Fig. 5

ergänzend die spezifische Wärme C_p der beiden gemessenen Mischkristalle gegen die *reduzierte* Temperatur T/T_N aufgetragen. Sie fallen fast vollständig zusammen.

Tabelle 2

Probe	MnO	MnO—CoO 0,5	MnO—CoO 0,25	CoO ⁵
Néel-temp T_N °K	116	195	240	289,7

Unser T_N -Wert für MnO ist gleich dem von MILLAR⁶ gemessenen (115,8° K).

Nach Fig. 6 ist der Zusammenhang $T_N = f(\varrho)$ nicht linear. Die Erweiterung der Néel-van Vleck'schen Molekularfeldtheorie auf einen beliebigen Mischkristall zeigt, daß das dort verwendete Modell zu der Beziehung

$$T_N = a \varrho^2 + b \varrho + c \quad (2)$$

führt. Ihre Ableitung im folgenden Abschnitt ergibt, daß mittels der aus Fig. 5 bestimmbaren Koeffizienten a , b , c die Wechselwirkungsenergien Mangan-Mangan, Mangan-Cobalt und Cobalt-Cobalt berechenbar sind.

IV. Theorie

1. Die Berechnung der Néel-Temperatur

ANDERSON⁷ hat für den besonderen Fall der Lage der magnetisch wirksamen Ionen einer antiferromagnetischen Substanz in einem kubisch flächenzentrierten Gitter eine Berechnung der asymptotischen Curie Temperatur Θ und der Néel-Temperatur T_N entwickelt. Sie basiert auf der von NÉEL⁸ und VAN VLECK⁹ entwickelten Molekularfeldtheorie.

Er zerlegt das kubisch flächenzentrierte Gitter in vier einfach kubische Untergitter A , B , C , D und nennt die pauschale Magnetisierung eines Untergitters pro cm^3 : $\vec{M}_A$, $\vec{M}_B$, $\vec{M}_C$, $\vec{M}_D$. (Die Pfeile über den Buchstaben sollen hier und im folgenden Vektoren andeuten.) Unter Mitberücksichtigung von nächsten und übernächsten Nachbarn bei der

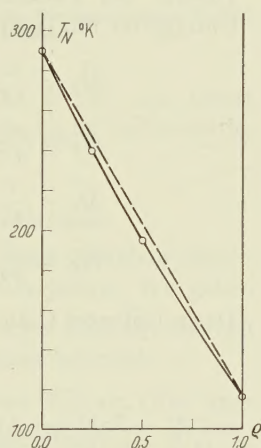


Fig. 6. Néel-Temperatur als Ordinate und Mischungsverhältnis ϱ als Abszisse für den Mischkristall: MnO—CoO

⁵ ASSAYAG, G., u. H. BIZETTE: C. R. Acad. Sci., Paris **239**, 238 (1954).

⁶ MILLAR, R. W.: J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1875 (1928).

⁷ ANDERSON, P.: Phys. Rev. **79**, 705 (1950).

⁸ NÉEL, L.: Ann. de Phys. **5**, 232 (1936).

⁹ VLECK, J. H. VAN: J. Chem. Phys. **9**, 85 (1941).

Berechnung des inneren Feldes $\vec{H}_{iA}$, das etwa an der Stelle eines dem Untergitter A angehörigen i -ten Atoms herrscht, ergibt sich (entsprechend für die Untergitter B , C und D):

$$\left. \begin{aligned} \vec{H}_{iA} &= -\alpha \vec{M}_A - \gamma (\vec{M}_B + \vec{M}_C + \vec{M}_D) \\ \vec{H}_{iB} &= -\alpha \vec{M}_B - \gamma (\vec{M}_A + \vec{M}_C + \vec{M}_D) \\ \vec{H}_{iC} &= -\alpha \vec{M}_C - \gamma (\vec{M}_A + \vec{M}_B + \vec{M}_D) \\ \vec{H}_{iD} &= -\alpha \vec{M}_D - \gamma (\vec{M}_A + \vec{M}_B + \vec{M}_C) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Dabei bedeuten γ und α die Wechselwirkungskonstanten mit nächsten bzw. übernächsten Nachbarn.

Bei angelegtem äußeren Feld $\vec{H}$ kann man dann, der Langevin-Theorie des Paramagnetismus folgend, die Magnetisierung der vier Untergitter für Temperaturen $T \gg T_N$ angeben.

$$\left. \begin{aligned} \vec{M}_A &= \frac{C}{4T} [\vec{H} - \alpha \vec{M}_A - \gamma (\vec{M}_B + \vec{M}_C + \vec{M}_D)] \\ \vec{M}_B &= \frac{C}{4T} [\vec{H} - \alpha \vec{M}_B - \gamma (\vec{M}_A + \vec{M}_C + \vec{M}_D)] \\ \vec{M}_C &= \frac{C}{4T} [\vec{H} - \alpha \vec{M}_C - \gamma (\vec{M}_A + \vec{M}_B + \vec{M}_D)] \\ \vec{M}_D &= \frac{C}{4T} [\vec{H} - \alpha \vec{M}_D - \gamma (\vec{M}_A + \vec{M}_B + \vec{M}_C)] \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Darin bedeutet C die Curie-Konstante

$$C = \frac{N\beta^2 g^2 j(j+1)}{3k} \quad (5)$$

mit N = Zahl der Atome pro cm^3 ;

β = Bohrsches Magneton;

g = Landé-Faktor;

k = Boltzmann-Konstante;

j = Spinquantenzahl der Elementarmagnete.

Damit erhält ANDERSON die sog. asymptotische Curie-Temperatur Θ

$$\Theta = C \left[\frac{\alpha}{4} + \frac{3\gamma}{4} \right]. \quad (6)$$

Die Néel-Temperatur (= antiferromagnetische Curie-Temperatur) findet er mittels folgender Überlegung:

Läßt man in den Gln. (4) das äußere Feld verschwinden, so erhält man ein homogenes Gleichungssystem in $\vec{M}_A$, $\vec{M}_B$, $\vec{M}_C$ und $\vec{M}_D$. Aus der Forderung, daß dieses Gleichungssystem eine nichttriviale Lösung besitzen soll (Determinante = 0), erhält er die Néel-Temperatur T_N .

Nun fanden SHULL und SMART¹⁰ und später SHULL, STRAUSSER und WOLLAN¹¹ durch Neutronenbeugungsversuche, daß für diese Stoffe im Temperaturgebiet unterhalb ihrer Néel-Temperatur ein magnetischer Ordnungszustand sich aufbaut, wie ihn Fig. 7 schematisiert. Die Auf-

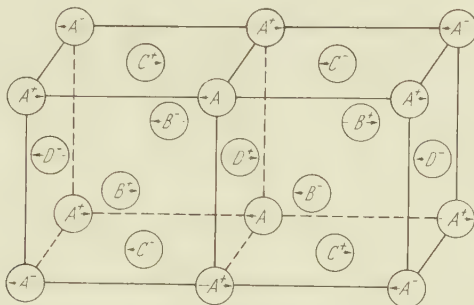


Fig. 7 Magnetische Ordnung für den Fall vollständiger Ausrichtung der Elementarmagnete. Kubisch flächenzentriertes MnO bzw. CoO nach SHULL u. Mitarb.

spaltung der vier Untergitter A , B , C , D in A^+ , A^- , B^+ , B^- usw. liefert 8 Untergitter, von denen jedes für sich ferromagnetische Spinorientierung besitzt (Fig. 6).

2. Übertragung der Rechnung auf Mischkristalle

Die beiden Komponenten, wie auch der aus ihnen gebildete Mischkristall, bilden ein kubisch flächenzentriertes Gittersystem. Wir gehen zurück zu den Gln. (3) und fragen nach dem inneren Feld $\vec{H}_i$, das an den verschiedenen Gitterpunkten des Mischkristalles herrscht.

Es ist aber jetzt zu unterscheiden, ob das innere Feld am Orte eines eigenen Atoms ($=\vec{H}_{i,A}^E$) oder am Ort eines Fremdatoms ($=\vec{H}_{i,A}^F$) zu berechnen ist. Die Ausdrücke: „eigen“ bzw. „fremd“ sollen die Atome der Mn-Komponente bzw. die der zulegierten Co-Komponente bezeichnen. Der Index A soll schließlich andeuten, daß das Atom sich auf dem Untergitter A befindet. Weiter unten müssen wir noch berücksichtigen, daß Untergitter A ebenso wie B , C und D in ihren Spinrichtungen nochmals aufspalten. Nehmen wir bei völlig antiparalleler Einstellung der Spins am absoluten Nullpunkt der Temperatur und bei einem äußeren Magnetfeld $\vec{H} = 0$ diese als „rechts“- und „links“-Richtungen an (s. Fig. 7) und notieren wir in unseren Bezeichnungen „rechts“ mit dem Plus-Zeichen und „links“ mit dem Minus-Zeichen, so können wir folgende Nomenklatur einführen:

¹⁰ SHULL, C. G., u. J. S. SMART: Phys. Rev. **76**, 1256 (1949).

¹¹ SHULL, C. G., W. A. STRAUSSER u. E. Q. WOLLAN: Phys. Rev. **83**, 333 (1950).

Am Orte eines i -ten Atoms, das etwa dem Untergitter A^+ bzw. A^- angehört, herrscht ein inneres Feld $\vec{H}_{iA^+}^E$ bzw. $\vec{H}_{iA^-}^E$, wenn dieses ein Eigenatom und $\vec{H}_{iA^+}^F$ bzw. $\vec{H}_{iA^-}^F$, wenn es ein Fremdatom ist. Entsprechendes gilt für die restlichen 6 Untergitter B^+ , B^- , C^+ , C^- , D^+ , D^- .

Nun wollen wir die 16 Bestimmungsgleichungen für obige Größen des inneren Feldes aufstellen, wobei wir die beim Reinkristall angesetzten Wechselwirkungskonstanten γ für nächste und α für übernächste Nachbarn im wesentlichen benutzen, sie jedoch für die Betrachtungen am Mischkristall wie folgt zu modifizieren haben.

Wir erhalten in Analogie zu den Gln. (3):

$$\left. \begin{aligned} \vec{H}_{iA^+}^E &= -l' \{ \varepsilon_{+-}'' \vec{M}_A + \varepsilon_{-+}'' (\vec{M}_B + \vec{M}_C + \vec{M}_D) - \varepsilon_{+-}' (\vec{M}_B + \vec{M}_C + \vec{M}_D) \} \\ \vec{H}_{iA^+}^F &= -l' \{ \varphi_{+-}'' \vec{M}_A + \varphi_{-+}'' (\vec{M}_B + \vec{M}_C + \vec{M}_D) - \varphi_{+-}' (\vec{M}_B + \vec{M}_C + \vec{M}_D) \} \\ \vec{H}_{iA^-}^E &= -l' \{ \varepsilon_{+-}'' \vec{M}_A + \varepsilon_{-+}'' (\vec{M}_B + \vec{M}_C + \vec{M}_D) - \varepsilon_{-+}' (\vec{M}_B + \vec{M}_C + \vec{M}_D) \} \\ \vec{H}_{iA^-}^F &= -l' \{ \varphi_{+-}'' \vec{M}_A + \varphi_{-+}'' (\vec{M}_B + \vec{M}_C + \vec{M}_D) - \varphi_{-+}' (\vec{M}_B + \vec{M}_C + \vec{M}_D) \} \\ \vec{H}_{iB^+}^E &= -l' \{ \varepsilon_{+-}'' \vec{M}_B + \varepsilon_{-+}'' (\vec{M}_A + \vec{M}_C + \vec{M}_D) - \varepsilon_{+-}' (\vec{M}_A + \vec{M}_C + \vec{M}_D) \} \\ \vec{H}_{iB^+}^F &= \dots \\ \vec{H}_{iB^-}^E &= \dots \\ &\vdots \\ \vec{H}_{iD^-}^F &= \dots \end{aligned} \right\} \quad (7^*)$$

Dabei bedeuten $\vec{M}_A$, $\vec{M}_A$, $\vec{M}_B$, $\vec{M}_B$ usw. die Magnetisierung der Untergitter A^+ , A^- , B^+ , B^- usw. pro cm^3 ; ferner ist

$$l' = \frac{N}{8} \frac{2}{\varepsilon_i^2 \beta^2} \quad (7a)$$

[Bezeichnungen wie bei (5)].

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{+-}^x &= z_{e^+e^-}^x A_{e^+e^-}^x + z_{e^+f^-}^x A_{e^+f^-}^x \\ \varepsilon_{-+}^x &= z_{e^-e^+}^x A_{e^-e^+}^x + z_{e^-f^+}^x A_{e^-f^+}^x \\ \varphi_{+-}^x &= z_{f^+e^-}^x A_{f^+e^-}^x + z_{f^+f^-}^x A_{f^+f^-}^x \\ \varphi_{-+}^x &= z_{f^-e^+}^x A_{f^-e^+}^x + z_{f^-f^+}^x A_{f^-f^+}^x \end{aligned} \right\} \quad x = \mu; \nu. \quad (7b)$$

In diesen 8 Definitionsgleichungen bedeuten zunächst die „ z “ die Zahl einer noch zu definierenden Sorte von nächsten bzw. übernächsten Nachbarn (oberer Index r bzw. μ) eines entsprechend herausgegriffenen Atoms. Dabei soll der erste untere Index dieses herausgegriffene Atom kennzeichnen. e^+ bzw. e^- heißt: ein Eigenatom mit rechts bzw. links Spin; f^+ bzw. f^- heißt: ein entsprechendes Fremdatom. Der zweite

untere Index kennzeichnet dann in analoger Weise die Sorte von Nachbarn, die abgezählt werden sollen.

Schließlich soll der Buchstabe A die Wechselwirkungsenergie zwischen je 2 Atomen ausdrücken, wobei die Indizierung genau wie bei den „ z “ zu verstehen ist.

Da wir für $T \gg T_N$ Sättigungserscheinungen vernachlässigen können, berechnen wir in diesem Temperaturgebiet und für ein äußeres Magnetfeld $\vec{H} = 0$ nach ANDERSON die Magnetisierung der 8 Untergitter: $\vec{M}_{A^+}$, $\vec{M}_{A^-}$, $\vec{M}_{B^+}$, $\vec{M}_{B^-}$, usw.

Wir definieren:

$$\left. \begin{aligned} \varrho_E &= \frac{N_E}{N}; \\ \varrho_F &= \frac{N_F}{N}; \end{aligned} \right\} \varrho_E + \varrho_F = 1 \quad (8)$$

N = Gesamtzahl, N_E = Zahl der Eigenatome und N_F = Zahl der Fremdatome; ferner soll bedeuten:

$$\frac{g^2 \beta^2}{3k} = \zeta; \quad \frac{2}{Ng^2 \beta^2} = l, \quad (8a)$$

$$\left. \begin{aligned} N \varrho_E j_E (j_E + 1) &= c_E \\ N \varrho_F j_F (j_F + 1) &= c_F, \end{aligned} \right\} \quad (8b)$$

wobei j_E bzw. j_F die Spinquantenzahl für ein eigenes bzw. fremdes Atom sein soll.

Unter Berücksichtigung der Beziehung

$$-\vec{M}_{x^-} = +\vec{M}_{x^+} = \vec{M}_x; \quad x = A, B, C, D, \quad (8c)$$

wobei jetzt die Vektorpfeile weggelassen werden können, da wir es nur mit (+) und (-) Richtung zu tun haben, können die Magnetisierungen M_A , M_B , M_C und M_D für den Mischkristall angegeben werden:

$$\left. \begin{aligned} M_A &= \frac{\zeta}{T} \{ c_E [l \varepsilon_{+-}'' M_A + l (\varepsilon_{+-}'' - \varepsilon_{++}'') (M_B + M_C + M_D)] + \\ &\quad + c_F [l \varphi_{+-}'' M_A + l (\varphi_{+-}'' - \varphi_{--}'') (M_B + M_C + M_D)] \} \\ M_B &= \frac{\zeta}{T} \{ c_E [l \varepsilon_{+-}'' M_B + l (\varepsilon_{+-}'' - \varepsilon_{++}'') (M_A + M_C + M_D)] + \\ &\quad + c_F [l \varphi_{+-}'' M_B + l (\varphi_{+-}'' - \varphi_{--}'') (M_A + M_C + M_D)] \} \\ M_C &= \frac{\zeta}{T} \{ c_E [l \varepsilon_{+-}'' M_C + l (\varepsilon_{+-}'' - \varepsilon_{++}'') (M_A + M_B + M_D)] + \\ &\quad + c_F [l \varphi_{+-}'' M_C + l (\varphi_{+-}'' - \varphi_{--}'') (M_A + M_B + M_D)] \} \\ M_D &= \frac{\zeta}{T} \{ c_E [l \varepsilon_{+-}'' M_D + l (\varepsilon_{+-}'' - \varepsilon_{++}'') (M_A + M_B + M_C)] + \\ &\quad + c_F [l \varphi_{+-}'' M_D + l (\varphi_{+-}'' - \varphi_{--}'') (M_A + M_B + M_C)] \}. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

In völlig analoger Weise zu ANDERSON berechnen wir jetzt die Néel-Temperatur T_N aus der Forderung, daß das nunmehr homogene Gleichungssystem (9) eine nichttriviale Lösung besitzt.

Wir bilden die Determinante:

$$\begin{vmatrix} \left[\frac{\zeta}{T_N} l(c_E \varepsilon_{+-}^\mu - c_F \varphi_{+-}^\mu) - 1 \right], & 0, & 0, & 0 \\ 0, & \left[\frac{\zeta}{T_N} l(c_E \varepsilon_{+-}^\mu - c_F \varphi_{+-}^\mu) - 1 \right], & 0, & 0 \\ 0, & 0, & \left[\frac{\zeta}{T_N} l(c_E \varepsilon_{+-}^\mu - c_F \varphi_{+-}^\mu) - 1 \right], & 0 \\ 0, & 0, & 0, & \left[\frac{\zeta}{T_N} l(c_E \varepsilon_{+-}^\mu - c_F \varphi_{+-}^\mu) - 1 \right] \end{vmatrix} = 0 \quad (10)$$

und erhalten daraus:

$$T_N = \zeta l(c_E \varepsilon_{+-}^\mu + c_F \varphi_{+-}^\mu). \quad (11a)$$

Im vorliegenden Fall des kubisch flächenzentrierten Gitters bestehen sechs übernächste Nachbarn; unter Berücksichtigung von Gl. (7b) folgt:

$$T_N = \zeta l \{ c_E \cdot 6 (\varrho_E A_{ee}^\mu + \varrho_F A_{ef}^\mu) + c_F 6 (\varrho_E A_{ef}^\mu + \varrho_F A_{ff}^\mu) \}. \quad (11b)$$

Substituieren wir schließlich noch ϱ_F durch ϱ_I nach Gl. (8) und schreiben dann für ϱ_E kurz ϱ , so erhalten wir:

$$T_N = a \varrho^2 + b \varrho + c \quad (11c)$$

mit den Koeffizienten:

$$\left. \begin{aligned} a &= -\frac{4}{k} \{ j_E(j_E + 1) (A_{ee}^\mu - A_{ef}^\mu) + j_F(j_F + 1) (A_{ff}^\mu - A_{ef}^\mu) \} \\ b &= -\frac{4}{k} \{ j_E(j_E + 1) (A_{ef}^\mu + j_F(j_F + 1) (A_{ef}^\mu - 2A_{ff}^\mu)) \} \\ c &= -\frac{4}{k} \{ j_F(j_F + 1) A_{ff}^\mu \}. \end{aligned} \right\} \quad (11d)$$

Darin bedeutet j_E bzw. j_F wieder die bekannte Spinquantenzahl der Eigen- bzw. Fremdatome; $A_{ee}^\mu, A_{ef}^\mu, A_{ff}^\mu$ die Wechselwirkungsenergie von einem eigenen zu einem eigenen, von einem eigenen zu einem fremden und von einem fremden zu einem fremden Atom für den Fall der übernächsten Nachbarn (oberer Index μ).

3. Zahlenmäßige Berechnung der Konstanten aus den Messungen

Die Koeffizienten a , b und c der Gl. (11c) lassen sich nun aus Fig. 6 bzw. der Tabelle 2 durch Ausgleichsrechnung ermitteln. Sie ergeben

sich zu:

$$\left. \begin{aligned} a &= + 30,6 \pm 3,9 [^\circ] \\ b &= - 203,7 \pm 4,2 [^\circ] \\ c &= + 289,5 \pm 0,8 [^\circ]. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Ferner erlauben die Gln. (11 d) eine Berechnung der Wechselwirkungsenergien:

Mangan-Mangan ($= A_{ee}^\mu$)

Mangan-Cobalt ($= A_{ef}^\mu$)

Cobalt-Cobalt ($= A_{ff}^\mu$)

für den vorliegenden mittleren Gitterabstand $d = 4,35 [\text{\AA}]$ der übernächsten Nachbarn im Mischkristall. Die Wechselwirkungsenergien der nächsten Nachbarn lassen sich bei der vorliegenden Spinstruktur des MnO—CoO-Gitters auf diese Weise nicht angeben. Es errechnet sich:

$$A_{ee}^\mu = - 0,46 \cdot 10^{-3} [\text{eV}]$$

$$A_{ef}^\mu = - 1,04 \cdot 10^{-3} [\text{eV}]$$

$$A_{ff}^\mu = - 2,66 \cdot 10^{-3} [\text{eV}].$$

Dabei ergeben sich die Fehler von A_{ee}^μ und $A_{ff}^\mu < \pm 1\%$ und der Fehler von $A_{ef}^\mu < \pm 5\%$.

Diskussion

Daß BACON, STREET und TREDGOLD³ eine lineare, wie eine quadratische Abhängigkeit der Néel-Temperatur T_N vom Mischungsverhältnis q erhalten, erscheint verständlich, wenn man das Gleichungssystem (6) in der Arbeit von BACON, STREET und TREDGOLD mit unserem System (9) vergleicht. Wir glauben, daß dieser Ansatz (6) obiger Verfasser eine zu starke Mittelung der physikalischen Verhältnisse in sich schließt und daher ein zu rohes Ergebnis für die Abhängigkeit der Néel-Temperatur T_N vom Mischungsverhältnis q liefert.

Schließlich sei der experimentell bestimmte Wert der Wechselwirkungsenergie eines Ferromagneticums mit dem eines Antiferromagneticums verglichen.

Aus dem $T^{\frac{3}{2}}$ Gesetz für die spontane Magnetisierung in der Nähe von 0° K für ein Ferromagneticum bestimmt sich für Eisen die Wechselwirkungsenergie A nach Messungen von FALLOT¹² zu $A = + 12,5 \cdot 10^{-3} [\text{eV}]$ ¹³.

Abgesehen von positiven Vorzeichen (Parallelstellung der Spins) ist der größere Absolutbetrag durch die höhere Curie-Temperatur des Eisens bedingt. (T_C Eisen = 1043° K ; T_N CoO = $289,7^\circ \text{ K}$).

¹² FALLOT, M.: Ann. de Phys. **6**, 305 (1938).

¹³ WONSOWSKI, S.W.: Moderne Lehre vom Magnetismus, S. 191. Moskau u. Leningrad: Staatsverlag für technisch-theoretische Literatur.

Zusammenfassung

Mit einem abgeänderten Nernst-Kalorimeter wurde zwischen Temperaturen 100 und 300° K die spezifische Wärme C_p antiferromagnetischer Mischkristalle MnO—CoO gemessen. Aus der Messung ergab sich als Abhängigkeit der Néel-Temperatur T_N vom Mischungsverhältnis q :

$$T_N = a q^2 + b q + c.$$

Dieses Ergebnis wird durch Erweiterung der Néel-van Vleckschen Molekularfeldtheorie auf Mischkristalle gedeutet. Die in das van Vlecksche Modell eingehenden Wechselwirkungsenergien werden aus den Koeffizienten a , b , c berechnet.

Die Untersuchung wurde auf Anregung von Herrn Professor Dr. WALTHER GERLACH durchgeführt. Für das stets fördernde Interesse danke ich meinem verehrten Lehrer aufrichtig. Einen Teil der Hilfsmittel stellte die Deutsche Forschungsgemeinschaft dankenswerterweise zur Verfügung.

Lebenslauf

Am 20. August 1921 wurde ich, Josef Hölzl, Sohn des Gastwirts Josef Hölzl und seiner Ehefrau Katharina, geb. Lechner, in Bayerbach/Rott geboren.

Von 1927 bis 1933 besuchte ich die Volksschule in Bayerbach, von 1933 bis 1935 die Realschule in Pfarrkirchen und von 1935 bis 1939 die Oberrealschule in Passau. Im September 1939 wurde mir infolge Einberufung zur Wehrmacht, der ich bis Mai 1945 angehörte, die Reife zuerkannt. Nach meiner Entlassung aus amerikanischer Kriegsgefangenschaft im Herbst 1945 und einem Semester Studium der Staatswissenschaften an der Universität Erlangen, begann ich im Jahre 1946 an der Universität München das Studium der Physik. Im September 1948 legte ich nach kurzer Praktikantenzeit bei der Firma Rhode & Schwarz meine Diplom-Vorprüfung für Physiker an der Universität München ab. Im Herbst 1949 erhielt ich von Herrn Prof. Dr. E. Kappler das Thema für meine Diplom-Arbeit, die ich im Physikalischen Institut der Universität Münster anfertigte und im August 1952 mit der Diplom-Hauptprüfung abschließen konnte. Im Herbst 1952 erhielt ich in München von Herrn Prof. Dr. Walther Gerlach das Thema für meine Dissertation, die ich im I. Physikalischen Institut der Universität München anfertigte und im Oktober 1957 zum Abschluß bringen konnte.

